

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-348763  
(P2000-348763A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

データベース\* (参考)  
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-160211

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)

(71) 出願人 000236953

富山薬品工業株式会社  
東京都中央区日本橋本町一丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 江美

埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内

(72) 発明者 綿貫 祐介

埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内

(74) 代理人 100086039

弁理士 佐藤 良博 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液

(57) 【要約】

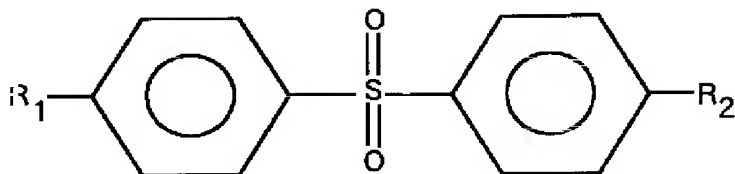
【構成】 Liのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液において、フェニルスルホン又はその誘導体を含有してなる二次電池用非水電解液。

【効果】 電解液の分解を抑制して、炭酸ガスやオレフィンガスの生成による電池の内圧の上昇による電池の膨れを防止し、又、非水溶媒を含むリチウム二次電池における電解液の充放電特性を向上させ、その充放電サイクル特性を改善することができ、更には、炭素材料よりなる負極の二次電池では、分解が起り、使用し難いと思われるような非水溶媒を使用できるようにすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liのドーピングおよび脱ドーピングが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液において、次の式1で表されるフェニルスルホン又はその誘導体

【式1】



【但し、上記式中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、水素原子、アルキル基又はハロゲン基であり、同一でも、異なっているもよい。】、を含有してなることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【請求項2】 二次電池用非水電解液中の請求項1に記載のフェニルスルホン又はその誘導体の濃度が0.1～10重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用非水電解液の改良技術に関し、特に、炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池における非水溶媒系のリチウム化合物を電解質として含有する二次電池用非水電解液の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ（VTR）、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電源として、特に、従来のニッケル-カドミウム（Ni-Cd）二次電池や鉛二次電池に比べ軽量で高容量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が注目されている。リチウム二次電池の構成例は、負極にLiのドーピングおよび脱ドーピングが可能な炭素材料を用い、リチウムを負極活物質として用いている。

【0003】従来より、リチウム二次電池の非水電解液の電解質としては、LiPF<sub>6</sub>等が、また、非水溶媒としては、炭酸プロピレン（PC）、炭酸エチレン（EC）、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（MEC）、炭酸ジエチル（DEC）、γ-ブチロラクトン（GBL）、酢酸エチル（EA）、プロピオン酸メチル（MPR）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）等が用いられている。

【0004】しかしながら、リチウム二次電池における

負極活物質であるリチウムは、反応性に富み、上記電解質との間で反応を起こし、その反応生成物が電極表面に被膜となって付着し、その被膜が電池特性に大きく影響を与えている。又、非水溶媒における炭酸エステル類は、リチウムと反応してイオン伝導性を有する炭酸塩の被膜を生成する為、電池内部抵抗の増加等の電池特性に及ぼす悪影響は少なく、さらに、この被膜が負極表面の保護膜となり、電池の保存特性等を良好にしているので、従来より炭素材料よりなる負極のリチウム二次電池用非水電解液の主成分となっているが、当該炭酸エステル類の中には、比較的に融点が高く、また、粘性率が高いという欠点のあるものも存在し、又、炭酸ジメチル（DMC）あるいは炭酸ジエチル（DEC）等の直鎖状の炭酸エステル類は、誘電率が低く、電解液溶媒としての時の電解液の導電率が小さく、高出力な二次電池として要求される充分な急速充電特性あるいは低温放電特性が得られなかったりするという難点がある。さらに、炭酸エステル類は、二次電池の充電放電時あるいは高温下での保存中に、分解により炭酸ガスやオレフィンガスを生成する為、内圧が上昇し、電池が膨れるという問題もあった。

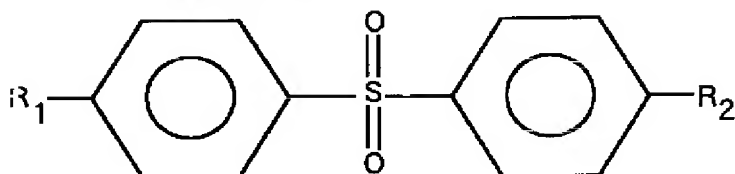
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の有する欠点を解消できる技術を提供することを目的としたものである。本発明の前記ならびにそのほかの目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面からも明らかになるであろう。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、Liのドーピングおよび脱ドーピングが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液において、次の式1で表されるフェニルスルホン又はその誘導体

【式1】



〔但し、上記式中の $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、アルキル基又はハロゲン基であり、同一でも、異なってもよい。〕、を含有してなることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。又、その好ましい実施態様として、当該二次電池用非水電解液における前記フェニルスルホン又はその誘導体の濃度が0.1~10重量%であることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明によれば炭酸エステル類にかかわらず各種の非水溶媒を使用することができる。本発明において使用される非水溶媒としては、例えば、炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MPR)、プロピオン酸エチル(EPR)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、テトラヒドロフラン(THF)、スルホラン(SL)、メチルスルホラン(MeSL)等従来より二次電池用非水電解液において用いられているような各種の溶媒を使用することができ、これらは二種以上を混合して用いてもよい。

【0009】本発明の二次電池用非水電解液においては、電解質としてリチウム化合物を使用する。これにより、本電解質はリチウム二次電池の電解液として特に有用となる。このようなリチウム化合物としては、従来のリチウム二次電池において用いられているものを使用することができる。例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等を使用できる。電解質であるリチウム化合物の二次電池用非水電解液中での濃度は、導電率の点等から0.1~3.0mol/リットル、好ましくは0.3~2.0mol/リットルとするといよい。

【0010】本発明においては式1における $R_1$ 及び $R_2$ が共に水素原子のフェニルスルホンの他、 $R_1$ 及び $R_2$ がアルキル基やハロゲン基の誘導体をも使用することができる。当該アルキル基の例にはメチル基、エチル基等が挙げられる。又、ハロゲン基の例には、クロル基、ブロモ基等が挙げられる。式1における $R_1$ 及び $R_2$ は、共に水素原子、アルキル基またはハロゲン基であってもよいし、例えば、一方がアルキル基で他方が水素原子のように、相互に異なってもよい。

【0011】上記フェニルスルホン又はその誘導体の非水電解液中での濃度は、0.1~10重量%好ましくは0.5~5重量%であることが望ましい。0.1重量%未満では、高温保存下における非水電解液の分解による

ガス発生抑制効果、また、充放電特性等の改善効果が充分でなく、一方、10重量%を超えても、当該効果が飽和し、逆に電池容量が低下する傾向にある。

【0012】本発明の二次電池用非水電解液は、例えば、非水溶媒を攪拌しながら、その中に電解質としてリチウム化合物を添加して溶解させ、上記フェニルスルホン又はその誘導体を添加して溶解させることにより製造することができる。

【0013】本発明の二次電池用非水電解液は、リチウム化合物を電解質とする種々の二次電池に適用できる。 $Li$ のドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池にも適用することができる。上記 $Li$ のドーブおよび脱ドーブは、例えば、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンにより行なうことができる。ここで、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金を例示することができる。負極を構成する炭素材料には、例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。当該炭素材料は、黒鉛化したものでも、その炭素-炭素間の相関距離が3.4Å(オングストローム)以下のものでもよい。

【0014】一方、正極は、充放電が可能な種々の材料から形成することができる。例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ などの $Li_xMO_2$ (ここで、 $M$ は一種以上の遷移金属であり、 $x$ は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.20$ である)で表される、リチウムと一種以上の遷移金属との複合酸化物や、 $FeS_2$ 、 $TiS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ などの遷移元素のカルコゲナイトあるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。

【0015】本発明の二次電池用非水電解液を使用した二次電池の形状については特に限定されることはなく、ボタン型、円筒型、角型、コイン型等の種々の形状にすることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に説明する。

【0017】実施例1. 当該実施例で用いた非水電解液二次電池は、正極と負極とセパレータと非水電解液とボタン型電池容器と正極側集電体と負極側集電体とガスケットとを有してなるもので、上記正極として、 $LiCoO_2$ を正極活物質とする合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用し、また、負極として、黒鉛を負極活物質担体とした合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用した。また、非水電解液には、炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)との混合溶媒(容量比

2:3)に、 $\text{LiPF}_6$  からなる電解質を濃度  $1\text{mol/l}$  /リットルにて含有させ、さらに、フェニルスルホンを1重量%含有してなる溶液を使用した。更に、上記セパレータにはポリプロピレン製の不織布よりなるセパレータを用い、正極側集電体はステンレス鋼により構成し、一方、負極側集電体はニッケルエキスパンドメタルにより構成し、さらに、上記電池容器はステンレス鋼より構成し、その正極缶と負極缶をポリプロピレンのガスケットにより固定した。以上のようにして作製した電池について、充放電サイクル特性を調べた。尚、充電は定電流法とし、上限電圧を4.2V、定電流での電流密度を0.5Cに設定し、放電は、電流密度を0.5Cに設定し、終止電圧は2.7Vとした。通常充放電は25℃で50サイクル実施した、50サイクルでの電池容量の比較から評価した。

【0018】実施例2. 実施例1における非水電解液5を炭酸エチレン(EC)と炭酸ジメチル(DMC)との混合溶媒(容量比1:1)とし、また、フェニルスルホンの添加量を3重量%とした以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0019】比較例1. 実施例1においてフェニルスルホンを添加しなかった以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0020】比較例2. 実施例2において、フェニルスルホンを添加しなかった以外は、実施例2と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0021】以上の結果を、図1に示す。

【0022】図1に示すように、フェニルスルホンを添加した電解液(実施例1、2)は、50サイクルの放電

容量において、当該通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量の全てにおいて、当該フェニルスルホンを加えなかった電解液(比較例1、比較例2)に比較して、電池容量サイクル劣化が見られず、効果があることが判る。

【0023】以上本発明者によってなされた発明を実施例にもとずき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。例えば、上記実施例では、電池の形状はボタン型で説明を行なったが、これに限定されるものではなく、他の角型、円筒型、コイン型等であっても同様の効果を得ることが出来る。

【0024】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。すなわち、本発明によれば、電解液の分解を抑制して、炭酸ガスやオレフィンガスの生成による電池の内圧の上昇による電池の膨れを防止し、又、非水溶媒を含むリチウム二次電池における電解液の充放電特性を向上させ、その充放電サイクル特性を改善することができ、更には、炭素材料よりなる負極の二次電池では、分解が起こり、使用し難いとされているような非水溶媒を使用できるようにすることができる。

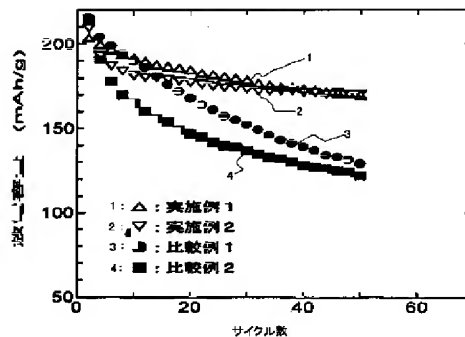
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の作用効果を説明するグラフである。

【符号の説明】

- 1…実施例1
- 2…実施例2
- 3…比較例1
- 4…比較例2

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 六角 隆広  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
(72)発明者 小島 哲雄  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
(72)発明者 上田 定夫  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内

(72)発明者 中野 稔  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AJ07 AK02 AK03  
AK05 AK16 AL06 AL07 AL12  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ03 DJ09 EJ11 HJ01  
HJ10